

А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, М. В. Поворин,
 Д. Е. Дмитриев, М. О. Декаприлевич, Ю. А. Стреленко,
 Ю. Т. Стручков, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский

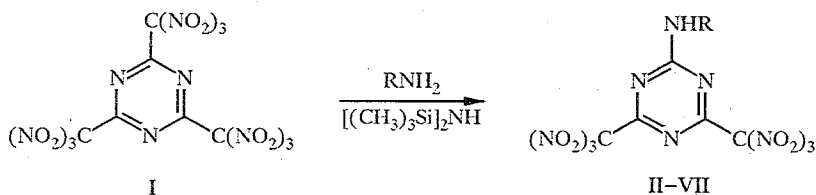
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
 2,4,6-ТРИС(ТРИНИТРОМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИНА

2*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,4,6-ТРИС(ТРИНИТРОМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИНА
 С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ И ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНОМ

Синтезированы 2-R-амино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазины и установлено их строение. Методом динамической спектроскопии ЯМР ¹³C измерены барьеры вращения *трет*-бутиламиногруппы вокруг связи C(2)—NHBu-*t* в 2-(*трет*-бутиламино)-4,6-дихлор- и 2-(*трет*-бутиламино)-4,6-диметокси-1,3,5-триазилах. Проведено рентгеноструктурное исследование 2-(*трет*-бутиламино)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина. На основании полученных результатов сделано заключение о том, что связь группы NHBu-*t* с триазиновым циклом обладает частичной двосвязанностью.

Ранее мы сообщили о синтезе 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (I) [1, 2] и его реакциях с такими нуклеофилами, как спирты, диолы, аммиак и вторичные амины [2]. Было установлено, что в зависимости от условий эксперимента можно получать продукты замещения одной, двух или трех тринитрометильных групп.

В настоящей работе мы изучили взаимодействие триазина I с первичными аминами: метил-, этил-, *трет*-бутиламинами, анилином, этаноламином, а также с гексаметилдисилазаном при эквимольном соотношении реагентов. Полученные продукты, по данным элементного анализа, являются соответствующими моно-RNH-замещенными 4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазинами (II—VII):



II R = CH₃; III R = C₂H₅; IV R = *t*-C₄H₉; V R = C₆H₅;

VI R = CH₂CH₂OH; VII R = Si(CH₃)₃

В пользу замещения только одной тринитрометильной (ТНМ) группы говорят также величины химических сдвигов сигналов атомов ¹⁴N оставшихся ТНМ групп (-38,6...-39,6 м. д.), что следует из их сравнения с химическими сдвигами для аналогичных атомов в полученных ранее продуктах монозамещения — 2-амино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триаazine (VIII) и дизамещения — 2,4-диамино-6-тринитрометил-1,3,5-триаazine (IX): -39,8 и -35,6 м. д. соответственно [2].

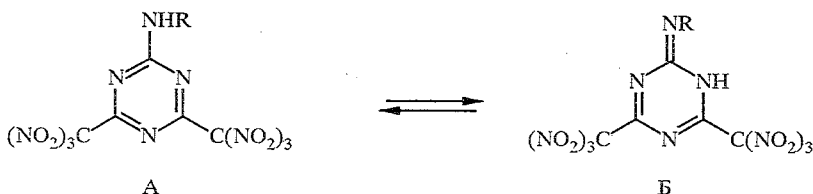
* Сообщение 1 см. [2].

Данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N соединений II—VII, химические сдвиги, δ , м. д.

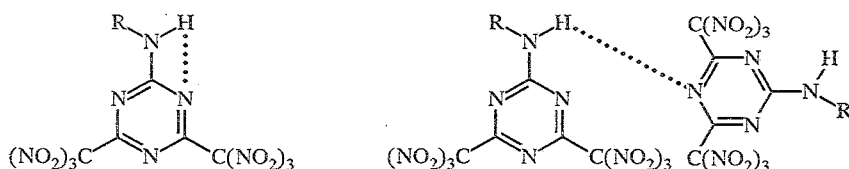
Соединение	^1H	^{13}C					^{14}N ТНМ группа
		триазиновый цикл			ТНМ группа	другие заместители	
		C(2)	C(4)	C(6)			
II	3,1 (3H, д, CH ₃), 6,6 (1H, м, NH)	165,0	162,8	161,9	122,3, 122,2	28,8 (CH ₃)	-39,2
III	1,3 (3H, т, CH ₃), 3,6 (2H, м, CH ₂), 6,6 (1H, м, NH)	164,2	162,8	162,0	122,2, 122,1	37,7 (CH ₂), 13,5 (CH ₃)	-39,1, -39,3
IV	1,5 (9H, с, 3CH ₃), 6,6 (1H, с, NH)	163,4	162,3	161,8	122,2, 122,1	55,0 [C(CH ₃) ₃], 27,9 [C(CH ₃) ₃]	-39,2, -38,9
V	7,4...7,5 (5H, м, Н _{рН}), 8,2 (1H, с, NH)	162,6	162,2	162,3	121,4	133,7 (N-C _{рН}), 129,9 (o-C _{рН}), 127,8 (m-C _{рН}), 121,5 (p-C _{рН})	-39,4, -39,6
VI	3,7...3,8 (4H, м, 2CH ₂), 9,5 (2H, м, NH, OH)	171,1	165,7	163,6	122,4	60,0 (CH ₂ NH), 46,0 (CH ₂ OH)	-38,6
VII	0,4 (9H, с, 3CH ₃), 6,2 (1H, с, NH)	167,8	162,6	162,4	122,2	-1,5 (CH ₃)	-39,1, -39,2

Следует отметить, что в спектрах ЯМР ^{13}C соединений II—VII присутствуют три сигнала ядер ^{13}C триазинового цикла вместо двух, как это наблюдалось ранее для амина VIII, его N,N-диметилзамещенного X и диамина IX [2]. Это указывает на несимметричность их молекул относительно связи C(2)—NHR. В таком случае атомы ^{13}C и ^{14}N ТНМ групп продуктов II—VII в соответствующих спектрах ЯМР должны быть представлены двумя сигналами. Это, действительно, наблюдается в спектрах ^{13}C ЯМР триазинов II—IV и спектрах ^{14}N ЯМР триазинов III—V, VII. В остальных случаях (соединения V—VII и II, IV соответственно) в спектрах присутствует только один сигнал указанных атомов, что можно объяснить очень близкими значениями химических сдвигов (см. табл. 1).

Возможными причинами несимметричности молекулы триазинов II—VII могут быть: 1) существование этих соединений в таутомерной форме B:



2) наличие меж- или внутримолекулярных водородных связей в растворе, например:



3) заторможенное вращение заместителя вокруг связи C(2)—NHR.

Значительные различия в величине химических сдвигов протона экзоциклической группы NH рассматриваемых соединений II—VII (6,2...9,5 м. д.) и группы NH цикла синтезированных нами ранее [1] 2,4,6-трис[ди(алкоксикарбонил)метил]-1,3,5-гексагидротриазинов (12...14 м. д.) указывают на существование триазинов II—VII в таутомерной форме А.

Неравноценность атомов С и N двух ТНМ групп также вряд ли определяют меж- или внутримолекулярные водородные связи в растворе. Об этом свидетельствуют данные спектра ^{13}C ЯМР 2-(метилфениламино)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (XI), заместители которого не способны образовывать водородные связи, — и в этом спектре имеются три сигнала атомов углерода гетероцикла и два ТНМ групп [2].

Таблица 2

Данные спектров ЯМР ^{13}C соединений XII—XIV

Соединение	Температура съемки, °С	Химические сдвиги, δ , м. д.			
		триазиновый цикл			заместитель
XII	20	169,7	169,0	164,8	52,6 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 28,0 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$]
XII	80		169,6	165,0	52,6 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 28,0 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$]
XIII	20	171,3	171,0	166,8	53,7 (OCH ₃), 53,3 (OCH ₃), 50,6 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 28,0 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$]
XIII	50		171,1	167,1	53,5 (OCH ₃), 50,7 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 28,2 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$]
XIV	20		165,2	164,8	49,9 [$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 35,5 [N(CH ₃) ₂], 28,9 [$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$]

Для выяснения влияния на несимметричность молекулы заторможенного вращения заместителя вокруг связи $C(2)-NHR$ нами были синтезированы соединения с объемным *трет*-бутильным заместителем — 2-(*трет*-бутиламино)-4,6-дихлор-1,3,5-триазин (XII) и 2-(*трет*-бутиламино)-4,6-диметокси-1,3,5-триазин (XIII). Данные спектров ^{13}C ЯМР этих продуктов указывают на несимметричность их молекул. Так, в спектрах ЯМР ^{13}C триазинов XII и XIII, снятых при 20 °С, присутствуют три сигнала триазинового цикла, а в случае соединения XIII — также два сигнала метоксигрупп (см. табл. 2). В то же время бис(тринитрометил)триазины VIII и X, содержащие такие заместители, как amino- или диметиламиногруппа, проявляют свойства симметричных структур: два сигнала триазинового цикла в спектре ЯМР ^{13}C и по одному сигналу ТНМ группы в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{14}N [2]. Указанные различия, скорее всего, могут быть связаны с затрудненным вращением группы RNH или RR'N относительно цикла, которое должно облегчаться с повышением температуры. Для выяснения этого вопроса мы наблюдали изменения спектров ЯМР ^{13}C соединений XII и XIII при повышении температуры. Если, как отмечалось выше, спектр соединения XIII при 20 °С содержал два отдельных сигнала атомов углерода положений 4 и 6 триазинового кольца и два — метоксигрупп, то при нагревании образца происходило их постепенное уширение и последующее попарное слияние, так что уже при 50 °С наблюдаемый спектр соответствовал симметричному соединению: два сигнала цикла и один метоксигрупп. Аналогичные изменения вида спектра наблюдались и для триазина XII (см. табл. 2).

Известно, что спектры ЯМР многих соединений зависят от температуры. Так, при изучении спектра диметилформамида было показано, что при 40 °С в нем наблюдается дублетный сигнал протонов метильных групп, а при 160 °С в спектре виден только синглет [3].

Математический анализ зависимости полной формы линии ЯМР сигнала обменивающихся ядер от температуры позволяет измерить термодинамические параметры обменного процесса. Для этой цели с использованием известного уравнения формы линии резонансного сигнала двух обменивающихся ядер [3, с. 256] нами была составлена итерационная программа DYNMNR. Рассчитанные величины барьеров вращения замещенной аминогруппы вокруг связи $C(2)-NHR$ в соединениях XII и XIII представлены в табл. 3.

Следует отметить, что природа заместителей в триазиновом кольце (при одном и том же заместителе в аминогруппе) играет основную роль в величине барьера вращения, что можно проследить в ряду дизамещенных 2-(*трет*-бутиламино)триазинов, содержащих в положениях 4 и 6 две ТНМ группы (IV), два атома хлора (XII), две метокси- (XIII) или диметиламино- (XIV) группы. В случае соединения IV спектры ЯМР не изменялись при нагревании вплоть до 80 °С; в спектрах триазинов XII при 80 °С, XIII при 50 °С наблюдалось полное усреднение сигналов несимметричных атомов

Таблица 3

Активационные параметры процесса внутримолекулярного вращения вокруг связей $C(2)-N$ в соединениях XII и XIII

Параметры	Соединение	
	XII	XIII
E_a , кДж/моль	$86,5 \pm 0,9$	$54,6 \pm 2,0$
ΔG^\ddagger , кДж/моль	$73,9 \pm 0,9$	$67,7 \pm 2,0$
ΔS^\ddagger , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	$28,5 \pm 2,7$	$-52,3 \pm 7,0$
T, К	343	300

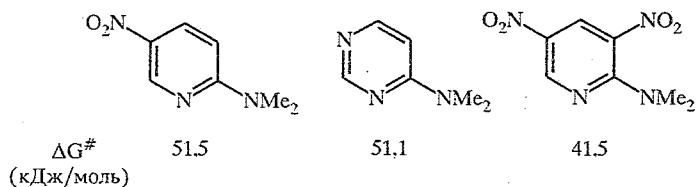
углерода, т. е. преодоление барьера вращения; в то же время диметиламинопроизводное XIV проявляет свойства симметричного соединения уже при комнатной температуре, что свидетельствует о невысокой величине барьера внутреннего вращения. Влияние заместителей в триазиновом кольце на величину барьера вращения видно также из количественных данных, представленных в табл. 3.

В фундаментальных обзорах, посвященных 1,3,5-триазинам [4, 5], и в оригинальных работах по спектроскопии ЯМР этих соединений [6, 7] нет сведений о затрудненном вращении вокруг связи N—C в замещенных аминотриазилах. Нам удалось обнаружить в литературе лишь косвенное указание на возможное влияние триазинового цикла на барьер внутримолекулярного вращения заместителя RNH в наших соединениях. Так, затрудненное вращение аминогрупп в анилинах, содержащих электроноакцепторные заместители в бензольном кольце, описано многими авторами [8—11]. В этих работах показано, что величина барьера возрастает с ростом электроноакцепторной способности заместителя, что хорошо коррелирует с нашими наблюдениями для ряда 2-(*tert*-бутиламино)-4,6-дизамещенных триазинов.

Азотсодержащие гетероциклы являются хорошо известными акцепторами электронов благодаря наличию в кольце атомов азота, что приводит к росту величин барьеров вращения по сравнению с анилинами. Электронный эффект может быть объяснен дополнительной стабилизацией структуры, содержащей экзоциклическую двойную связь C=N и локализованный отрицательный заряд на атоме азота цикла.



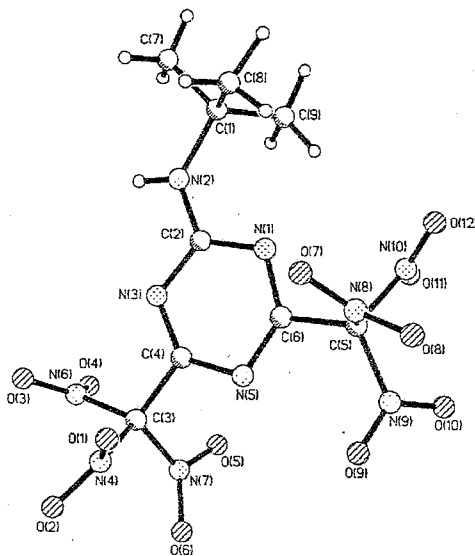
Сравнительное изучение барьеров вращения в диметиламинозамещенных нитропиридинах и пиримидинах проведено в работах [12, 13].



На основании полученных данных авторы делают вывод, что влияние одного или нескольких атомов азота на электроноакцепторные свойства гетероциклического ядра сравнимо с эффектом замещения нитрогруппой соответствующего положения углеродного цикла.

Таким образом, по аналогии с соединениями XII и XIII, можно сделать заключение о том, что все синтезированные нами триазины II—VII и XI имеют высокий барьер вращения заместителя RNH (или NMePh) вокруг связи C(2)—NR, которая, по-видимому, обладает частичной двосвязанностью вследствие акцепторных свойств триазинового цикла.

Для 2-(*tert*-бутиламино)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина IV была определена молекулярная структура с помощью рентгеноструктурного исследования. Строение его молекулы показано на рисунке. Координаты атомов и их температурные факторы приведены в табл. 4, а длины связей и валентные углы — в табл. 5 и 6 соответственно.



Строение молекулы
2-(*tert*-бутиламино)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина IV

Триазиновое кольцо в молекуле соединения IV плоское, среднеквадратичное отклонение атомов от средней плоскости 0,006Å, атом азота N₂ в группе NHR выходит из нее на 0,021Å. Все нитрогруппы выведены из плоскости гетероцикла поворотом вокруг связи C(2)—N(2) на 55...90°. Значения длин связей и валентных углов в триазиновом кольце находятся в хорошем согласии с аналогичными значениями, найденными для производных 1,3,5-триазина, изученных ранее, например, для 6-метокси-2-хлор-4-циклогексиламино-1,3,5-триазина [14]. Атом N(2) имеет плоскостригональную координацию связей. Длина связи C(2)—N(2) 1,325(5)Å, т. е. заметно короче аналогичной одинарной связи в ароматических аминах, например, в молекуле N,N-диметиланилина (1,43(2)Å [15]) и очень близка к среднему значению длины связей C—N (1,336Å) в 6-членных азотсодержащих ароматических кольцах [16], что свидетельствует о значительном сопряжении неподеленной пары электронов атома N(2) и π-системы 1,3,5-триазинового цикла, т. е. о частичной двосвязанности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры полученных веществ регистрировали на приборе Specord IR-75 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁴N были записаны на приборе Bruker AM-300 при рабочих частотах 300, 75,5 и 21,6 МГц в Фурье-режиме в (CD₃)₂SO. Чистоту соединений контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Растворитель — CH₂Cl₂ или CHCl₃. Температуры плавления определяли на столике Voetius.

Зависимость вида спектров ¹³C ЯМР триазинов XII и XIII от температуры изучена на приборе JEOL-FX90Q (частота 22,55 МГц для ¹³C). Выполнено 7 измерений для соединения XII в интервале температур +40...+100 °С и 11 измерений для XIII при температурах -10...+50 °С. Ошибка в измерении температуры не превышала ±1 °С. Константы скорости внутримолекулярного обменного процесса определялись при каждой температуре отдельно методом анализа полной формы линии сигнала ЯМР. Для лучшего приближения формы экспериментальных спектров использовалась итерационная программа DYNMNR. Термодинамические характеристики переходного состояния определялись из температурной зависимости констант скорости по уравнению Аррениуса, при этом коэффициент корреляции составил 0,9942 и 0,9738 для XII и XIII соответственно.

Рентгеноструктурный анализ соединения IV. Анализ проведен при 178 К на дифрактометре Syntex P2₁ (λ MoKα, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование, 2θ_{max} = 48°). Кристаллы IV

(C₉H₁₀N₁₀O₁₂; M 450,2) выращены из гексана, моноклинные: $a = 14,086(7)$, $b = 7,331(3)$, $c = 18,892(9)\text{Å}$, $\beta = 110,29(4)^\circ$, $V = 1829,8(15)\text{Å}^3$, $Z = 4$, пространственная группа P2₁/c.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом водорода аминогруппы локализован из разностного синтеза, координаты атомов водорода группы *t*-Bu рассчитаны геометрически. Атомы водорода группы *t*-Bu уточнены в модели наездника. Все атомы водорода были уточнены изотропно с фиксированными температурными факторами ($U_{\text{H2O}} = 0,08\text{Å}^2$). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,085$, $R_w = 0,111$ по 2462 независимым отражениям ($I \geq 3\sigma(I)$). Высокий R-фактор можно объяснить несовершенством кристалла, которое обусловлено, по-видимому, природой вещества. Все расчеты выполнены на IBM PC/AT по программам SHELXTL PLUS [17].

Синтез 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (I) и 2-(метилфениламино)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (XI) описан в работе [2].

2-(*трет*-Бутиламино)-4,6-дихлор-1,3,5-триазин (XII) синтезирован по методике работы [18]. Выход 93%, $T_{\text{пл}} 131,5\text{--}132^\circ\text{C}$. Лит. $T_{\text{пл}} 130,5\text{--}131,5^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 4

Координаты атомов C, O, N $\times 10^4$, H $\times 10^3$ и их эквивалентные изотропные температурные факторы ($U_{\text{eq}} \times 10^3$) в молекуле 2-(*трет*-бутиламино)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина IV

Атом	x	y	z	U_{eq}
O(1)	5440(3)	4807(5)	3611(2)	45(1)
O(2)	6299(4)	6779(8)	4414(3)	79(2)
O(3)	5694(4)	8981(7)	3194(3)	69(2)
O(4)	4647(4)	10653(5)	3493(3)	72(2)
O(5)	3474(4)	8588(8)	4196(3)	68(2)
O(6)	4722(5)	7037(9)	4935(3)	89(3)
O(7)	2635(4)	1562(5)	1984(3)	53(2)
O(8)	1865(3)	14(4)	2607(2)	39(1)
O(9)	2684(3)	2330(5)	3893(2)	52(1)
O(10)	1108(4)	3064(6)	3627(2)	57(2)
O(11)	377(3)	4961(6)	2310(3)	64(2)
O(12)	357(3)	2485(6)	1667(2)	63(2)
N(1)	2173(3)	5495(4)	1901(2)	20(1)
N(2)	2549(3)	7705(4)	1143(2)	22(1)
N(3)	3571(3)	7561(4)	2380(2)	20(1)
N(4)	5489(4)	6158(5)	3952(2)	42(1)
N(5)	3230(3)	5361(4)	3200(2)	21(1)
N(6)	5053(3)	9223(5)	3460(2)	33(1)
N(7)	4261(4)	7942(8)	4347(2)	46(2)
N(8)	2149(3)	1412(5)	2398(2)	28(1)
N(9)	1877(4)	2823(5)	3473(2)	36(1)
N(10)	745(3)	3561(6)	2170(3)	38(1)
C(1)	1677(3)	7328(5)	435(2)	29(1)
C(2)	2755(3)	6897(4)	1807(2)	18(1)
C(3)	4610(3)	7495(5)	3686(2)	23(1)
C(4)	3733(3)	6761(5)	3029(2)	20(1)
C(5)	1819(3)	3208(5)	2667(2)	20(1)
C(6)	2472(3)	4836(4)	2599(2)	19(1)
C(7)	1804(5)	8760(8)	-127(3)	39(2)
C(8)	1752(5)	5404(6)	153(3)	37(2)
C(9)	684(4)	7652(7)	570(3)	37(2)
H(2)	297(4)	857(8)	115(3)	80

Длины связей d (Å) в молекуле соединения IV

Связь	d	Связь	d
O(1)—N(4)	1,171(6)	O(2)—N(4)	1,256(6)
O(3)—N(6)	1,189(8)	O(4)—N(6)	1,207(6)
O(5)—N(7)	1,147(8)	O(6)—N(7)	1,263(7)
O(7)—N(8)	1,209(7)	O(8)—N(8)	1,215(5)
O(9)—N(9)	1,195(6)	O(10)—N(9)	1,226(8)
O(11)—N(10)	1,219(7)	O(12)—N(10)	1,210(6)
N(1)—C(2)	1,364(5)	N(1)—C(6)	1,327(5)
N(2)—C(1)	1,495(5)	N(2)—C(2)	1,325(5)
N(3)—C(2)	1,367(4)	N(3)—C(4)	1,306(5)
N(4)—C(3)	1,521(6)	N(5)—C(4)	1,348(5)
N(5)—C(6)	1,319(4)	N(6)—C(3)	1,537(6)
N(7)—C(3)	1,527(7)	N(8)—C(5)	1,541(5)
N(9)—C(5)	1,523(6)	N(10)—C(5)	1,501(5)
C(1)—C(7)	1,546(7)	C(1)—C(8)	1,524(6)
C(1)—C(9)	1,525(8)	C(3)—C(4)	1,515(5)
C(5)—C(6)	1,540(6)	N(2)—H(2)	0,87(5)

Таблица 6

Валентные углы ω в молекуле соединения IV

Угол	ω	Угол	ω
C(2)—N(1)—C(6)	114,0(3)	C(1)—N(2)—C(2)	127,4(4)
C(2)—N(3)—C(4)	114,2(3)	O(1)—N(4)—O(2)	123,7(5)
O(1)—N(4)—C(3)	118,5(4)	O(2)—N(4)—C(3)	115,8(4)
C(4)—N(5)—C(6)	110,5(3)	O(3)—N(6)—O(4)	126,5(5)
O(3)—N(6)—C(3)	115,8(4)	O(4)—N(6)—C(3)	117,1(5)
O(5)—N(7)—O(6)	126,4(7)	O(5)—N(7)—C(3)	116,3(4)
O(6)—N(7)—C(3)	113,2(5)	O(7)—N(8)—O(8)	127,7(4)
O(7)—N(8)—C(5)	116,0(3)	O(8)—N(8)—C(5)	116,2(4)
O(9)—N(9)—O(10)	127,0(5)	O(9)—N(9)—C(5)	115,3(5)
O(10)—N(9)—C(5)	117,6(4)	O(11)—N(10)—O(12)	127,5(4)
O(11)—N(10)—C(5)	115,0(4)	O(12)—N(10)—C(5)	117,5(4)
N(2)—C(1)—C(7)	103,6(4)	N(2)—C(1)—C(8)	110,4(3)
C(7)—C(1)—C(8)	110,5(4)	N(2)—C(1)—C(9)	109,7(4)
C(7)—C(1)—C(9)	109,9(4)	C(8)—C(1)—C(9)	112,4(4)
N(1)—C(2)—N(2)	121,1(3)	N(1)—C(2)—N(3)	122,9(3)
N(2)—C(2)—N(3)	116,0(3)	N(4)—C(3)—N(6)	105,1(4)
N(4)—C(3)—N(7)	108,9(3)	N(6)—C(3)—N(7)	109,1(3)
N(4)—C(3)—C(4)	112,4(3)	N(6)—C(3)—C(4)	111,0(3)
N(7)—C(3)—C(4)	110,1(4)	N(3)—C(4)—N(5)	129,2(3)
N(3)—C(4)—C(3)	116,0(3)	N(5)—C(4)—C(3)	114,8(3)
N(8)—C(5)—N(9)	104,7(3)	N(8)—C(5)—N(10)	107,2(3)
N(9)—C(5)—N(10)	110,5(4)	N(8)—C(5)—C(6)	112,1(4)
N(9)—C(5)—C(6)	113,7(3)	N(10)—C(5)—C(6)	108,4(3)
N(1)—C(6)—N(5)	129,2(4)	N(1)—C(6)—C(5)	111,9(3)
N(5)—C(6)—C(5)	118,9(3)	C(2)—N(2)—H(2)	113(4)
		C(1)—N(2)—H(2)	120(4)

Таблица 7

Характеристики соединений II—VII

Соединение	Брутто-формула	Найдено . % Вычислено , %			T _{пл} °C	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Выход*, %
		C	H	N			
II	C ₆ H ₄ N ₁₀ O ₁₂	<u>17,78</u> 17,65	<u>1,03</u> 0,99	<u>34,73</u> 34,32	103...104	3425, 1630, 1590, 1535, 1430, 1385, 1350, 1290, 1215, 1150, 1100, 1050, 990, 860, 840, 815, 800, 790, 786	70
III	C ₇ H ₆ N ₁₀ O ₁₂	<u>20,00</u> 19,91	<u>1,55</u> 1,43	<u>33,16</u> 33,18	88	3420, 2970, 2850, 1620, 1580, 1530, 1270, 1080, 1020, 950, 780, 580	70
IV	C ₉ H ₁₀ N ₁₀ O ₁₂	<u>23,84</u> 24,00	<u>2,24</u> 2,22	<u>30,84</u> 31,11	146	3400, 3000, 1590, 1530, 1280, 1200, 1100, 1000, 800	55...60
V	C ₁₁ H ₆ N ₁₀ O ₁₂	<u>28,11</u> 28,09	<u>1,50</u> 1,28	<u>29,83</u> 29,79	146,5	3370, 2980, 1620, 1600, 1510, 1500, 1460, 1420, 1380, 1290, 1100, 990, 840, 790	60...65
VI	C ₇ H ₆ N ₁₀ O ₁₃	<u>19,30</u> 19,18	<u>1,49</u> 1,38	<u>32,21</u> 31,96	146...148	3610, 3270, 3200, 3150, 3050, 2960, 2910, 2590, 2290, 1600, 1550, 1450, 1290, 1200, 1160, 1140, 1070, 990, 870, 860, 790	57
VII* ²	C ₈ H ₁₀ N ₁₀ O ₁₂ Si				102...103	3250, 2900, 1580, 1560, 1500, 1420, 1400, 1360, 1250, 1200, 800	70...80

*² Выход продуктов дан для перекристаллизованного образца в расчете на гексагидротриазин XV.
 Элементный анализ VII не проводили, так как продукт количественно превращали в описанный нами ранее [2] 2-амино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин при обработке раствором метанола или этанола в CCl₄.

2-(*трет*-Бутиламино)-4,6-диметокси-1,3,5-триазин (XIII) синтезирован из триазина XII и метилата натрия по методике работы [5, с. 274]. Выход 86%, маслообразная жидкость. Найдено, %: С 50,85, Н 7,71, N 26,53. $C_8H_{16}N_4O_2$. Вычислено, %: С 50,92, Н 7,59, N 26,39.

2-(*трет*-Бутиламино)-4,6-бис(диметиламино)-1,3,5-триазин (XIV) получен из триазина XII и диметиламина по известной методике [19]. Выход 90%. $T_{пл}$ 105 °С, $T_{возг}$ 100 °С. Найдено, %: С 55,60, Н 9,23, N 35,40. $C_{11}H_{22}N_6$. Вычислено, %: С 55,42, Н 9,30, N 35,21.

2-R-Амино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазины (II—VII) (общая методика). К раствору триазина I, полученного из 4 ммоль 2,4,6-трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)метилен]-1,3,5-гексагидротриазина XV в 100 мл абс. CCl_4 при 0...5 °С и перемешивании, добавляют раствор соответствующего амина или гексаметилдисилазана в CCl_4 до исчезновения по ТСХ пятна исходного триазина I на старте и «хвоста» нитроформа. Последующую обработку реакционной смеси осуществляют по методике А или Б. А. Выпавшую нитроформенную соль амина отфильтровывают, промывают CCl_4 , который объединяют с основным фильтратом. Растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из гексана или минимального количества CCl_4 . Б. Содержимое колбы промывают водой до тех пор, пока водный слой не перестанет окрашиваться. Органический слой отделяют, высушивают прокаленным $MgSO_4$, растворитель отгоняют и остаток перекристаллизовывают, как в методике А.

В случае взаимодействия триазина I с гексаметилдисилазаном для разложения образующегося в ходе реакции триметилсилилового эфира нитроформа реакционную смесь промывают минимальным количеством воды (10 × 3 мл), чтобы избежать гидролиза конечного продукта. Дальнейшая обработка по методике Б. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шастин А. В., Годовикова Т. И., Голова С. П., Кузьмин В. С., Хмельницкий Л. И., Корсунский Б. Л. // *Mendeleev Commun.* — 1995. — N 1. — P. 17.
2. Шастин А. В., Годовикова Т. И., Голова С. П., Хмельницкий Л. И., Корсунский Б. Л. // *ХГС.* — 1995 — № 5. — С. 674.
3. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1984. — С. 13.
4. *Comprehensive Heterocycl. Chem.* Ed. Katritzky A.R., Rees C.W. — Oxford etc.: Perg. Press, 1984. — Part. 2B. — Vol. 3. — P. 462.
5. Smolin E. M., Rapoport L. s-Triazines and derivatives. — New York; London: Wiley, 1959. — Vol. 13.
6. Braun S., Frey G. // *Org. Magn. Reson.* — 1975. — Vol. 7. — P. 194.
7. Braun S., Frey G., Bachmann M. // *Org. Magn. Reson.* — 1975. — Vol. 7. — P. 199.
8. Lunazzi L., Magagnoli C., Guerra M., Macciantelli D. // *Tetrah. Lett.* — 1979. — N 32. — P. 3031.
9. Filleux-Blanchard M. L., Fieux J., Halle J. C. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1971. — N 15. — P. 851.
10. Lunazzi L., Magagnoli C., Macciantelli D. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* — 1980. — N 11. — P. 1704.
11. von Jouanne J., Heidberg J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1973. — Vol. 95. — P. 487.
12. Katritzky A. R., Tiddy G. J. T. // *Org. Magn. Reson.* — 1969. — Vol. 1. — P. 57.
13. Riand J., Chenon M. T., Lumbroso-Bader N. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* — 1979. — N 9. — P. 1248.
14. Glowka M. L., Iwanicka J. // *Acta crystallogr.* — 1991. — С. 47. — P. 616.
15. Вилков Л. В., Тумаева Т. П. // *ДАН.* — 1965. — Т. 161. — С. 351.
16. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* — 1987. — N 12. — P. S1.
17. Robison W., Sheldrick G.M. SHELX, in *Crystallographic Computing-Techniques and new Technologies* / Eds. Isaacs N. M., Taylor M. R. — Oxford: Oxford Univ. Press, 1988. — P. 366.
18. Koopman H., Daams J. // *Rec. Trav. Chim.* — 1958. — Vol. 77. — P. 235.
19. Kaiser D. W., Thurston J. T., Dudley J. R., Schaefer F. C., Hechenbleikner J., Holm-Hansen D. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1951. — Vol. 73. — P. 2984.